

Precipitación y Maduración de Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$ a Temperatura Ambiente

/ AMALIA JIMÉNEZ(1,*), ÁNGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1), ANA HERNÁNDEZ (1), MANUEL PRIETO (1)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo (España)

INTRODUCCIÓN.

La formación de minerales del grupo de la jarosita ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, donde M = H_2O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ti^+ , $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$ o $\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$) está asociada a diversos procesos mineralógicos y geoquímicos relacionados con el medioambiente. Por un lado, estos minerales se encuentran en los precipitados de aguas ácidas de minas. Además, algunas fases son componentes principales de grandes volúmenes de residuos producidos en industrias metalúrgicas. En ambos casos, la cristalización de jarosita tiene lugar tras la oxidación de sulfuros, lo cual produce la acidificación de las aguas. Por otro lado, la formación de jarosita requiere condiciones áridas ya que en climas húmedos se produce una transformación rápida a óxidos e hidróxidos de hierro. Por esta razón, la aparición de estas fases minerales en las rocas se utiliza como marcador paleoclimático. Por último, la identificación de jarosita en Marte, aporta un interés adicional a los minerales de este grupo como indicadores de la presencia de agua y por tanto de las condiciones geoquímicas de la superficie de este planeta.

A pesar del reciente interés que ha suscitado este grupo de minerales, su estudio se remonta a décadas pasadas. Dutrizac & Kaiman (1976) obtuvieron casi todos los miembros conocidos de jarosita mediante precipitación de soluciones acuosas a temperaturas próximas a 100°C. Kato & Miura (1977) refinaron la estructura cristalina de jarosita junto con la de alunita (el isomorfo con Al en las posiciones de Fe) y concluyeron que la elasticidad de estas estructuras explica su amplia variabilidad química. López-Andrés (1986) obtiene varios miembros de este grupo a temperaturas superiores a 60°C,

de los cuales estudia su naturaleza y propiedades térmicas. A pesar de los trabajos publicados, el estudio del origen de los minerales del grupo de jarosita a temperatura ambiente resulta incompleto. En este trabajo se propone como objetivo principal la síntesis de natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) mediante procesos de envejecimiento a 25 °C. Asimismo, se propone el desarrollo del modelo geoquímico que permita explicar el proceso.

EXPERIMENTAL.

Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo mediante la mezcla de disoluciones 0.5N de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ y NaOH a 25°C. Posteriormente se repitieron las experiencias empleando concentraciones 1N de cada reactivo de partida. Cada experimento se mantuvo en agitación constante, en reactor cerrado, durante periodos de tiempo variables entre 1 y 49 días. Todas las disoluciones se prepararon utilizando reactivos de grado analítico (Panreac) y agua desionizada MilliQ.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción y previamente a la separación de las fases sólida y líquida se midió el pH de la disolución con un equipo Crison

Compact Titrator. Posteriormente, la muestra se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos para lo que se empleó una centrifuga Rotina 380. Los precipitados se analizaron mediante difracción de rayos X (método de polvo) en un difractómetro Seifert XDR 3000 T/T con ánodo de cobre. La identificación de las fases se realizó empleando el programa High Score Plus (Panalytical, 2008). El grado de cristalinidad de los sólidos se determinó a partir de los valores de anchura de los picos a media altura (FWHM). Por último, la composición de la disolución acuosa se analizó mediante ICP-OES (iCAP 6000 de Thermo).

RESULTADOS Y DISCUSION.

La Fig. 1 muestra los diagramas de rayos X correspondientes a los precipitados obtenidos con concentraciones de partida 0.5N. Los resultados indican que precipita una sustancia de baja cristalinidad que posteriormente evoluciona a schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$). En ningún caso los diagramas de difracción se ajustan a los patrones característicos de la natrojarosita. La Fig. 2 muestra los difractogramas de los precipitados obtenidos para concentraciones 1N. Si

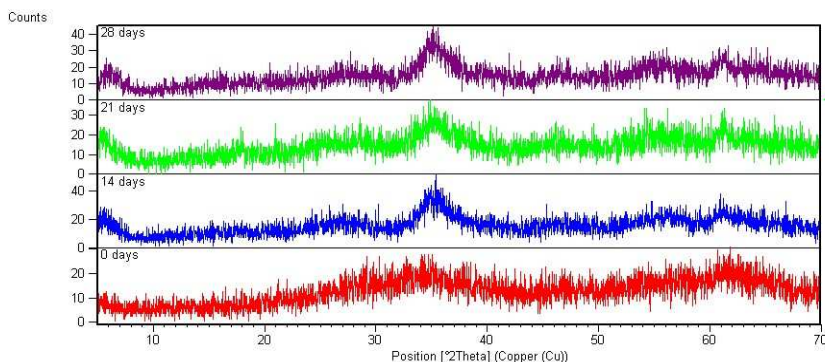


fig 1. Diagramas de difracción de los precipitados obtenidos en los experimentos de 0.5 N para diferentes tiempos de envejecimiento.

bien, en el experimento inicial (1 día) se obtiene una sustancia de baja cristalinidad, donde las reflexiones no se identifican con claridad, en los experimentos posteriores se distinguen las reflexiones principales de natrojarosita [(012), (021) y (113)] que cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial 166). Asimismo, en esta figura se observa la evolución de la cristalinidad de los precipitados obtenidos con el incremento del tiempo de maduración. En consonancia con el incremento de cristalinidad observado en la Fig. 2, las reflexiones muestran un descenso del valor de la anchura de los picos acompañado por un aumento de su intensidad (tabla 1). Un análisis detallado de estos valores indica que el incremento de la cristalinidad se produce a los 17 días del envejecimiento. A partir de este momento, los valores varían en un rango más reducido.

La evolución de la fase acuosa presenta valores de pH que varían entre 2.24 y 1.87 para las muestras inicial y final (Fig. 3).

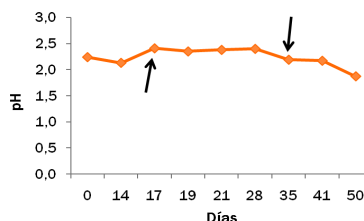


fig. 3. Evolución del pH

Si bien la variación es pequeña, nuevamente se observa que para el experimento de 17 días se obtiene un valor ligeramente más alto (2.38) que se mantiene hasta que empieza a descender (2.19) a partir de los 35 días de envejecimiento. La evolución de la composición de la disolución (Fig. 4) presenta un comportamiento similar. Tanto el Na como el S muestran inflexiones a 17 y 35 días respectivamente. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de la fase sólida y líquida se pueden interpretar en base a fenómenos de nucleación (17 días) y posterior maduración (35 días) de natrojarosita. A partir de los resultados analíticos de la fase líquida y empleando el código geoquímico phreeqc, se ha modelizado la disolución. Los resultados indican que hematites es la fase con respecto a la que la disolución acuosa está sobresaturada y por tanto susceptible de precipitar. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran

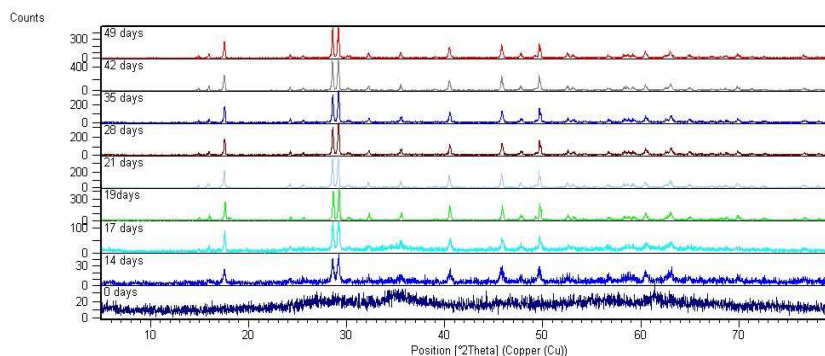


fig. 2. Diagramas de difracción de los precipitados obtenidos para diferentes tiempos de envejecimiento para concentraciones 1N.

(h k l)	(0 1 2)		(0 2 1)		(1 1 3)	
2Th	17,513		28,575		29,102	
Días	FWHM[°2Th]	lobs[cts]	FWHM[°2Th]	lobs[cts]	FWHM[°2Th]	lobs[cts]
14	0,157	13.89	0.211	22.85	0,239	24.24
17	0.152	70.73	0.161	98.53	0.182	106.11
19	0.138	232.62	0.115	369.26	0.134	406.71
21	0,130	195.05	0,128	315.84	0.140	349.04
28	0.131	163.71	0.121	269.57	0.134	299.00
35	0.131	163.67	0.118	284.66	0.133	300.61
41	0.144	242.63	0.119	439.91	0.138	448.39
49	0.129	252.28	0.116	422.95	0,133	443.65

Tabla 1. Intensidad y valores de anchura a media altura (FWHM) obtenidos para las reflexiones más importantes de natrojarosita.

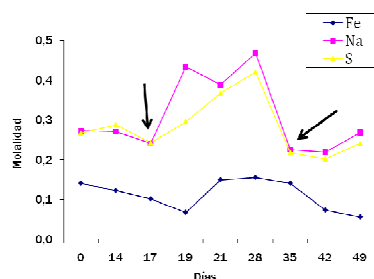


fig. 4. Evolución de la concentración de Na, S y Fe.

que natrojarosita es la fase que precipita en los experimentos realizados con concentraciones 1N. Estos resultados ponen de manifiesto que la cristalización de natrojarosita está gobernada por procesos cinéticos, en estas condiciones experimentales.

CONCLUSIONES

La cristalización de natrojarosita se produce para concentraciones de los reactivos de partida de 1N. El proceso comienza con la precipitación de un sólido de baja cristalinidad que posteriormente evoluciona a una fase cristalina. La modelización de la disolución acuosa

indica que las fuerzas cinéticas rigen el proceso de cristalización de natrojarosita.

Para concentraciones inferiores (0.5N) precipita otro hidrosulfato de hierro, la schwertmannita, con muy baja cristalinidad.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo forma parte de los proyectos de investigación CGL2010-20134-C02-02 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España y "Advanced Solid-Aqueous RadioGeochemistry" (VH-VI-313) financiado por Helmholtz-Gemeinschaft.

BIBLIOGRAFÍA.

- Dutrizac, J.E. & Kaiman, S. (1976): Synthesis and properties of jarosite-type compounds. *Can. Mineral.* **14**, 151-158.
- Kato, T. & Miura, Y. (1977): The crystal structure of jarosite and svanbergite. *Miner. Journal*, **8**, 419-430.
- López-Andrés S. (1987): *Cristaloquímica y propiedades físico-químicas de materiales tipo jarosita*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 350 p.